

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-173776

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-373266

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 06.12.2001

(72)Inventor : HOSOYA YOSUKE

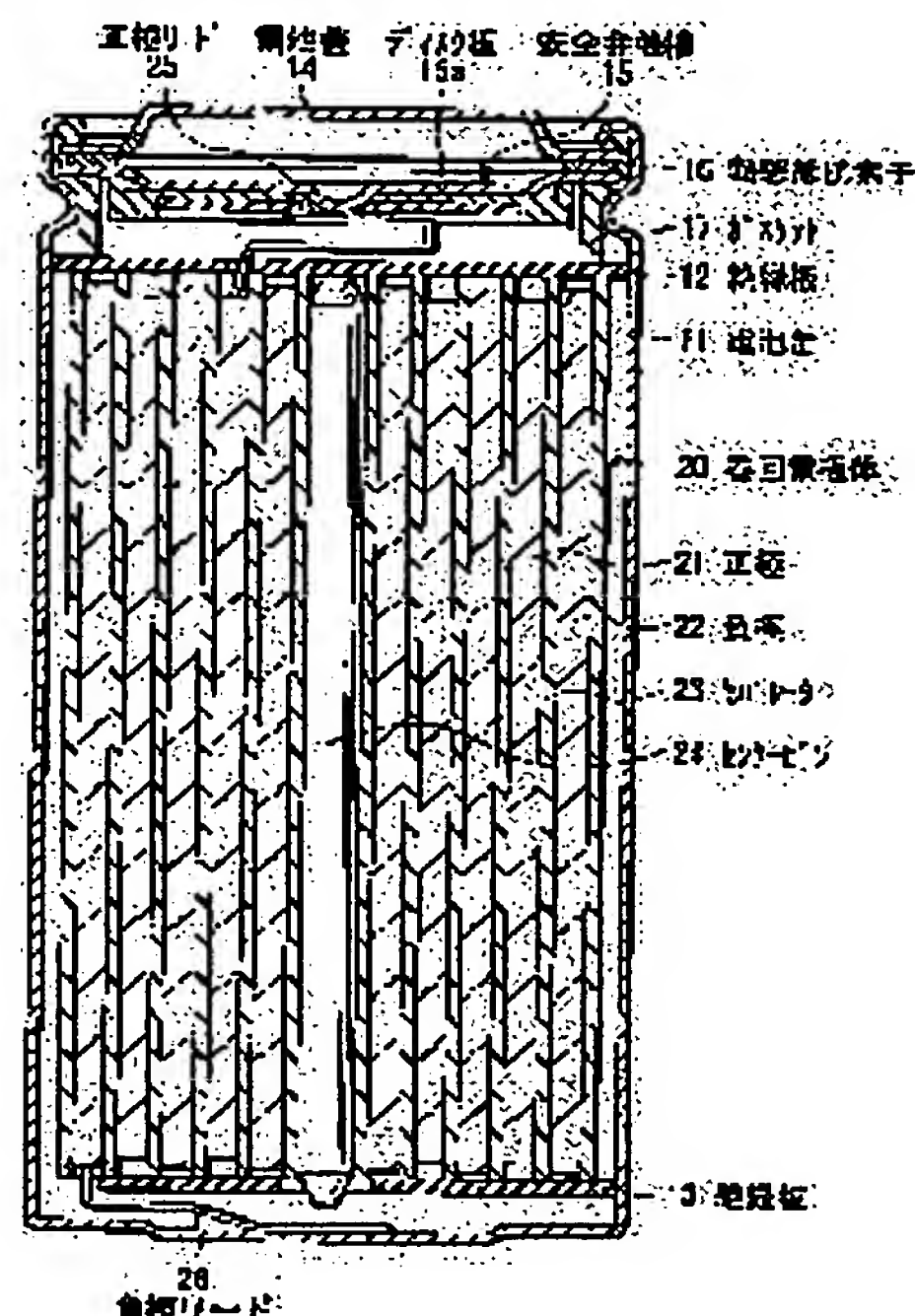
YAMAMOTO YOSHIKATSU

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material and a secondary battery having a large capacity and good cycle characteristics with which enough discharging capacity can be obtained even at large-current discharging.

SOLUTION: A positive electrode 21 and a negative electrode 23 are wound round with a separator 22 interposed. The positive electrode 21 contains a high-stability complex oxide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_2$ and high-conductivity complex oxide $\text{Li}_s\text{M}_{\text{II}}^{1-t}\text{uM}_{\text{III}}\text{O}_2$. MI, MIII denotes at least one kind of elements from group II to group XIV, MII denotes at least one kind from Ni and Co, satisfying the following formulae: $0.9 \leq x < 1.1$, $0.25 \leq y \leq 0.45$, $0.01 \leq z \leq 0.30$, $0.9 \leq s < 1.1$, $0.05 \leq t \leq 0.20$, $0.01 \leq u \leq 0.10$. By mixing the high-stability complex oxide having a large substitution volume by different elements with the high-conductivity complex oxide having a small substitution volume by different elements, excellent cycle characteristics as well as substantial discharging volume at large-current discharging are realized.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-173776
(P2003-173776A)

(43)公開日 平成15年6月20日(2003.6.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願2001-373266(P2001-373266)

(22)出願日 平成13年12月6日(2001.12.6)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 細谷 洋介

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72)発明者 山本 佳克

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ

ー福島株式会社内

(74)代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

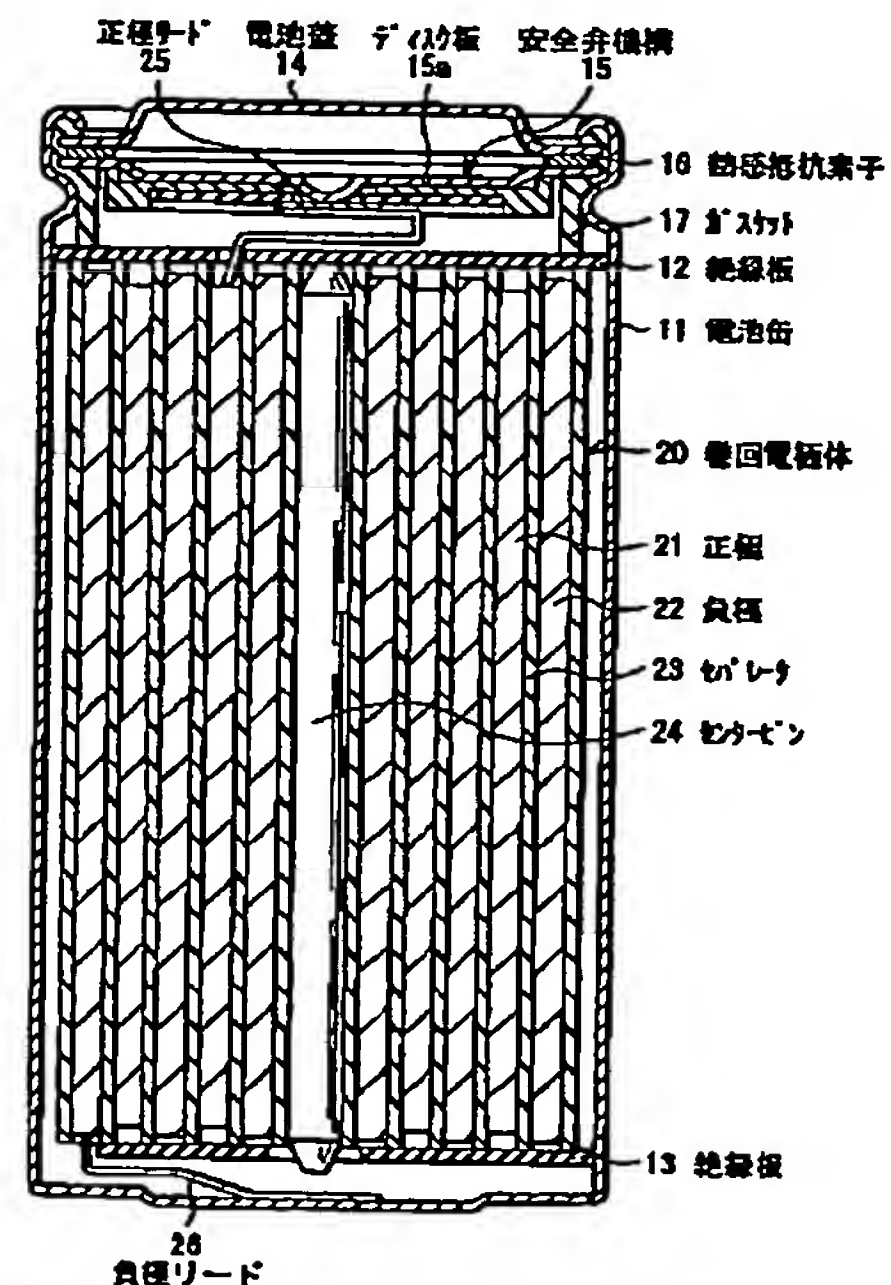
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質およびこれを用いた二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で良好なサイクル特性を示し、大電流放電時にも十分な放電容量が得られる正極活物質および二次電池を提供する。

【解決手段】 正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回されている。正極21は高安定性複合酸化物 $Li_x Ni_{1-y-z} Mn_y MI_z O_2$ と高伝導性複合酸化物 $Li_s MII_{1-t-u} Mn_t MIII_u O_2$ とを含有する。MI、MIIIは2族から14族の元素の少なくとも1種、MIIはNiおよびCoの少なくとも1種、 $0.9 \leq x < 1.1$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.45$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.30$ 、 $0.9 \leq s < 1.1$ 、 $0.05 \leq t \leq 0.20$ 、 $0.01 \leq u \leq 0.10$ である。異種元素による置換量の多い高安定性複合酸化物と、異種元素による置換量が少ない高伝導性複合酸化物とを混合することにより、優れたサイクル特性と共に、大電流放電時における十分な放電容量を実現する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、マンガン (Mn) と、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1元素と、酸素とを含み、ニッケルとマンガンと第1元素との組成が化1に示した範囲内である高安定性複合酸化物と、リチウムと、ニッケルおよびコバルト (Co) のうちの少なくとも1種の第2元素と、マンガンを、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第3元素と、酸素とを含み、第2元素とマンガンを第3元素との組成が化2に示した範囲内である高伝導性複合酸化物とを含有することを特徴とする正極活物質。

【化1】 $Ni_{1-y-z} Mn_y MI_z$

(式中、MIは第1元素を表し、yおよびzはそれぞれ $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内の値である。)

【化2】 $MII_{1-t-u} Mn_t MIII_u$

(式中、MIIは第2元素、MIIIは第3元素をそれぞれ表し、tおよびuはそれぞれ $0.05 \leq t \leq 0.20$ および $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内の値である。)

【請求項2】 前記高安定性複合酸化物は化3で表され、前記高伝導性複合酸化物は化4で表されることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【化3】 $Li_x Ni_{1-y-z} Mn_y MI_z O_2$

(式中、MIは第1元素を表し、x、yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x < 1.1$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内の値である。)

【化4】 $Li_s MII_{1-t-u} Mn_t MIII_u O_2$

(式中、MIIは第2元素、MIIIは第3元素をそれぞれ表し、s、tおよびuはそれぞれ $0.9 \leq s < 1.1$ 、 $0.05 \leq t \leq 0.20$ および $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内の値である。)

【請求項3】 前記高安定性複合酸化物と前記高伝導性複合酸化物との混合比は、高安定性複合酸化物が15質量%～85質量%に対して高伝導性複合酸化物が85質量%～15質量%であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】 前記高安定性複合酸化物の比表面積は、 $0.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項5】 前記高伝導性複合酸化物の比表面積は、 $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項6】 前記高安定性複合酸化物および前記高伝導性複合酸化物は、粒径 $5 \mu\text{m}$ 未満の1次粒子が凝集して2次粒子を形成した粒子形状を有することを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項7】 前記高安定性複合酸化物および前記高伝導性複合酸化物の2次粒子の平均粒径は、それぞれ $30 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項6記載の正極活

物質。

【請求項8】 正極および負極と共に電解質を備えた二次電池であって、

前記正極は、

リチウム (Li) と、ニッケル (Ni) と、マンガン (Mn) と、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1元素と、酸素とを含み、ニッケルとマンガンを第1元素との組成が化5に示した範囲内である高安定性複合酸化物と、リチウムと、ニッケルおよびコバルト (Co) のうちの少なくとも1種の第2元素と、マンガンを、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第3元素と、酸素とを含み、第2元素とマンガンを第3元素との組成が化6に示した範囲内である高伝導性複合酸化物とを含有することを特徴とする二次電池。

【化5】 $Ni_{1-y-z} Mn_y MI_z$

(式中、MIは第1元素を表し、yおよびzはそれぞれ $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内の値である。)

【化6】 $MII_{1-t-u} Mn_t MIII_u$

(式中、MIIは第2元素、MIIIは第3元素をそれぞれ表し、tおよびuはそれぞれ $0.05 \leq t \leq 0.20$ および $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内の値である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学組成の異なる2種類のリチウム遷移金属複合酸化物を含有する正極活物質、およびこれを用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR (ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型ポータブル電子機器が数多く普及し、それらの小型化および軽量化が図られている。そこで、それらに使用するポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する電池、特に二次電池の開発が進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水を溶媒とする液状電解質を用いた鉛電池またはニッケル・カドミウム電池に比べて高いエネルギー密度が得られることから、大きく期待されている。

【0003】 リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば、層状岩塩構造を有するリチウム・コバルト複合酸化物およびリチウム・ニッケル複合酸化物、あるいはスピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物が実用化されている。それぞれに長所短所があるが、現在のところ、リチウム・コバルト複合酸化物が容量、コストおよび熱的安定性などの各面でのバランスに最も優れており、幅広く利用されている。一方、リチウム・マンガン複合酸化物は容量が低く高温保存特性が若干悪いなどの欠点があり、リチウム・ニッケル複合酸化

物は熱的安定性や結晶構造の安定性が若干低く、サイクル特性や耐環境性に劣るなどの欠点があるものの、これらは原料の価格および安定供給の面において優れており、今後の活用に向け研究が進められている。

【0004】特に、リチウム・ニッケル複合酸化物は充放電容量が高く、エネルギー密度を向上させる上で有望な材料であることから、結晶構造を安定化させる方法として、異種元素を固溶置換するなど多くの提案がなされてきた(J. Solid. State. Electrochem. 3(1999)121. など参照)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、異種元素を置換する方法は、一般に結晶格子を強化し、サイクル特性・保存特性を向上させることができるものの、容量の低下あるいは電子伝導性・イオン伝導性の低下を伴う場合が多く、大電流の放電に対しては不利になるという問題があった。しかも、近年における集積回路の高密度化・高速化、あるいは電気自動車等の高出力用途の拡大などを背景として、大電流での放電特性に対する要求は高まりつつある。

【0006】なお、電子伝導性の低下に対しては、正極中に導電剤として添加されている炭素材料の量を増加させることが有効であるが、この方法では正極活物質の充填量が低下してしまい、電池容量が低下してしまうので好ましくない。

【0007】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高容量で良好なサイクル特性を示し、かつ、大電流放電時にも十分な放電容量を得ることができる正極活物質、およびこれを用いた二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による正極活物質は、リチウム(Li)と、ニッケル(Ni)と、マンガン(Mn)と、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1元素と、酸素とを含み、ニッケルとマンガンと第1元素との組成が化7に示した範囲内である高安定性複合酸化物と、リチウムと、ニッケルおよびコバルト(Co)のうちの少なくとも1種の第2元素と、マンガンと、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第3元素と、酸素とを含み、第2元素とマンガンと第3元素との組成が化8に示した範囲内である高伝導性複合酸化物とを含有するものである。

【化7】 $Ni_{1-y-z}Mn_yMI_z$

(式中、MIは第1元素を表し、yおよびzはそれぞれ $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内の値である。)

【化8】 $MII_{1-t-u}Mn_tMIII_u$

(式中、MIIは第2元素、MIIIは第3元素をそれぞれ表し、tおよびuはそれぞれ $0.05 \leq t \leq 0.20$ お

よび $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内の値である。)

【0009】本発明による二次電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、正極は、リチウムと、ニッケルと、マンガンと、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1元素と、酸素とを含み、ニッケルとマンガンと第1元素との組成が化9に示した範囲内である高安定性複合酸化物と、リチウムと、ニッケルおよびコバルトのうちの少なくとも1種の第2元素と、マンガンと、2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第3元素と、酸素とを含み、第2元素とマンガンと第3元素との組成が化10に示した範囲内である高伝導性複合酸化物とを含有するものである。

【化9】 $Ni_{1-y-z}Mn_yMI_z$

(式中、MIは第1元素を表し、yおよびzはそれぞれ $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内の値である。)

【化10】 $MII_{1-t-u}Mn_tMIII_u$

(式中、MIIは第2元素、MIIIは第3元素をそれぞれ表し、tおよびuはそれぞれ $0.05 \leq t \leq 0.20$ および $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内の値である。)

【0010】本発明による正極活物質では、ニッケルに対するマンガンおよび第1元素の置換量の多い高安定性複合酸化物と、第2元素に対するマンガンおよび第3元素の置換量の少ない高伝導性複合酸化物とを含有しているので、高容量で良好なサイクル特性を示し、また、大電流放電時にも十分な放電容量が得られる。

【0011】本発明による二次電池は、本発明の正極活物質を用いたものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0013】本発明の一実施の形態に係る正極活物質は、高安定性複合酸化物と、高伝導性複合酸化物とを含有している。

【0014】高安定性複合酸化物は、リチウムと、ニッケルと、マンガンと、長周期型周期表における2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1元素と、酸素とを含んでいる。なお、第1元素はニッケルおよびマンガン以外の元素である。この高安定性複合酸化物は例えば層状構造を有しており、マンガン原子および第1の元素はニッケル原子のサイトの一部にニッケル原子と置換されて存在している。高安定性複合酸化物の化学式は、例えば化11で表される。

【0015】

【化11】 $Li_xNi_{1-y-z}Mn_yMI_zO_2$

式中、MIは第1元素を表し、x、yおよびzはそれぞれ $0.9 \leq x < 1.1$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内の値であることが好ましい。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化

学量論組成からずれていてもよい。

【0016】高伝導性複合酸化物は、リチウムと、ニッケルおよびコバルトのうちの少なくとも1種の第2元素と、マンガンと、長周期型周期表における2族から14族の元素よりなる群のうちの少なくとも1種の第3元素と、酸素とを含んでいる。なお、第3元素は第2元素およびマンガン以外の元素である。この高伝導性複合酸化物は例えば層状構造を有しており、マンガン原子および第3元素は第2元素のサイトの一部に第2元素と置換されて存在している。高伝導性複合酸化物の化学式は、例えば化12で表される。

【0017】

【化12】 $Li_s MII_{1-t-u} Mn_t MIII_u O_2$

式中、MIIは第2元素、MIIIは第3元素をそれぞれ表し、 s 、 t および u はそれぞれ $0.9 \leq s < 1$ 、 $0.05 \leq t \leq 0.20$ および $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内の値であることが好ましい。酸素の組成は化学量論的に求めたものであり、化学量論組成からずれていてもよい。

【0018】これら高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物では、ニッケルまたは第2元素の一部を他の元素で置換することにより結晶構造が安定化するが、置換量の増加に応じて容量あるいは電子伝導性が低下してしまう。よって、本実施の形態では、結晶構造の安定性を重視し、マンガンおよび第1元素の置換量を多くした高安定性複合酸化物と、電子伝導性を重視し、マンガンおよび第3元素の置換量を少なくした高伝導性複合酸化物とを混合することにより、優れたサイクル特性と共に、高容量および大電流放電時における十分な放電容量を実現するようになっている。

【0019】化11に示したように、高安定性複合酸化物におけるニッケル、マンガンおよび第1元素の組成 $Ni_{1-y-z} Mn_y MI_z$ を $0.25 \leq y \leq 0.45$ および $0.01 \leq z \leq 0.30$ の範囲内とするのは、これよりも置換量が少ないと十分なサイクル特性を得ることができず、これよりも置換量が多いと大電流放電時の放電容量が低下してしまうからである。化12に示したように、高伝導性複合酸化物における第2元素、マンガンおよび第3元素の組成 $II_{1-t-u} Mn_t MIII_u$ を $0.05 \leq t \leq 0.20$ および $0.01 \leq u \leq 0.10$ の範囲内とするのも、同様の理由からである。

【0020】第1元素および第3元素としては結晶中に均一に分散できる公知の元素を用いることができるが、特に、コバルト、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、ガリウム(Ga)からなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。これらの場合に特に高い効果を得ることができるからである。

【0021】高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物との混合比は、高安定性複合酸化物15質量%~85質

量%に対して高伝導性複合酸化物85質量%~15質量%であることが好ましく、高安定性複合酸化物30質量%~70質量%に対して高伝導性複合酸化物30質量%~70質量%であればより好ましい。高安定性複合酸化物が少ないとサイクル特性が低下し、高伝導性複合酸化物が少ないと大電流放電時の放電容量が低下してしまうからである。

【0022】高安定性複合酸化物の比表面積は、例えばBET(Brunauer Emmett Teller)法によるもので $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。これよりも小さいと、電解質との接触面積が低下し、充放電に伴うリチウムイオンの移動が阻害され、大電流放電時の放電容量が低下してしまうからである。

【0023】高伝導性複合酸化物の比表面積は、例えばBET法によるもので $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。高伝導性複合酸化物は高安定性複合酸化物に比べて電子伝導性が高く、リチウムイオンの移動も容易であるが、比表面積が $0.10 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満になると、同様に大電流放電時の放電容量が低下してしまうからである。

【0024】高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の比表面積は、また、例えばBET法によるもので $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。これよりも大きいと、電解質との接触面積が大きくなりすぎ、充放電に伴い電解質の分解が進行してサイクル特性が低下してしまうからである。

【0025】高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の粒子形状は、それぞれ粒径 $5 \mu\text{m}$ 未満の1次粒子が凝集して2次粒子を形成したものであることが好ましい。この1次粒子の粒径は、具体的には最大粒径を意味している。1次粒子の粒径が $5 \mu\text{m}$ を超えると、充放電に伴う膨張収縮によって粒子が破壊され、サイクル特性が低下してしまうからである。

【0026】2次粒子の平均粒径は $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下の範囲内であればより好ましい。平均粒径が $30 \mu\text{m}$ を越えると、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物との混合が不十分となり、大電流での放電特性を向上させることができないからである。また、 $2 \mu\text{m}$ 未満では、粒子の充填性が大きく低下するため、充放電による膨張収縮によって粒子間の接触性が低下し、結果としてサイクル特性が低下してしまうからである。なお、この2次粒子は、高安定性複合酸化物の1次粒子が凝集したもの、または高伝導性複合酸化物の1次粒子が凝集したものに限らず、高安定性複合酸化物の1次粒子と高伝導性複合酸化物の1次粒子とが複合して凝集したものでもよい。

【0027】これら高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物は、例えば、リチウム、ニッケル、マンガンおよび第1元素の無機塩、またはリチウム、第2元素、マンガンおよび第3元素の無機塩を水溶液中において混

合し、共沈により得た複合水酸化物を空気雰囲気中または酸素雰囲気中において600℃～1100℃の温度範囲で加熱焼成することにより得ることができる。このとき、上記元素を含む複合水酸化物の代わりに、上記元素を含有する複合炭酸塩、有機酸塩、酸化物、無機塩などを原料として用いてもよい。また、合成方法は上記の方法に限定されず、前述の組成、物性を実現できるものであれば固相合成、水熱合成等の任意の方法を用いることができる。更に、高安定性複合酸化物と高伝導性酸化物との混合には公知の混合方法を用いることができ、一方の粒子に他方の粒子を付着させて複合化するようにしてもよい。

【0028】このような正極材料は、例えば、次のような二次電池の正極に用いられる。

【0029】図1は、本実施の形態に係る正極材料を用いた二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えば、ニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0030】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0031】巻回電極体20は、例えばセンターピン24を中心にして巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウムなどよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0032】正極21は、例えば、正極合剤層と正極集電体層とにより構成されており、正極集電体層の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。

正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層は、上述した第1および第2のリチウム遷移金属複合酸化物を混合したものを含む正極活物質を含んでおり、必要に応じて更に黒鉛などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0033】負極22は、例えば、正極21と同様に、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層がそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層は、負極活物質として、リチウム金属、またはリチウム金属電位を基準として例えば2.0V以下の電位でリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて更にポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0034】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば炭素質材料が挙げられる。炭素質材料は優れたサイクル特性を得ることができるので好ましい。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭、カーボンブラック類が挙げられる。

【0035】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素質材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。

【0036】このような金属元素あるいは半金属元素としては、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム、ホウ素(B)、ガリウム、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)またはハフニウム(Hf)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $Ma_x Mb_y Li_n$ 、あるいは

化学式 $Ma_i Mc_j Md_k$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、 Ma はリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、 Mb はリチウムおよび Ma 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、 Mc は非金属元素の少なくとも1種を表し、 Md は Ma 以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、 f, g, h, i, j および k の値はそれぞれ $f > 0, g \geq 0, h \geq 0, i > 0, j > 0, k \geq 0$ である。

【0037】中でも、4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0038】このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl, AlSb, CuMgSb, SiB_4, SiB_6, Mg_2Si, Mg_2Sn, Ni_2Si, TiSi_2, MoSi_2, CoSi_2, NiSi_2, CaSi_2, CrSi_2, Cu_5Si, FeSi_2, MnSi_2, NbSi_2, TaSi_2, VSi_2, WSi_2, ZrSi_2, SiC, Si_3N_4, Si_2N_2O, SiO_v (0 < v \leq 2), SnO_w (0 < w \leq 2), SnSiO_3, LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などがある。

【0039】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、更に、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステンあるいは酸化チタンなどの比較的卑な電位でリチウムを吸蔵・離脱可能な酸化物あるいは窒化物なども挙げられる。

【0040】セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0041】このセパレータ23には液状の電解質である電解液が含まれている。この電解液は、溶媒に電解質塩として例えばリチウム塩が溶解されたものである。溶媒としてはこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステルなどの非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか1種または2

種以上が混合して用いられる。

【0042】リチウム塩としては、例えば、 $LiClO_4, LiAsF_6, LiPF_6, LiBF_4, LiB(C_6H_5)_4, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiCl, LiBr$ などがあり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

【0043】なお、電解液に代えて、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の高分子電解質、あるいは固体状の無機電解質などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【0044】ゲル状の電解質には、電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリビニリデンフルオロライドあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルが挙げられる。中でも、フッ素系高分子化合物は酸化還元の高い安定性が高いので好ましい。

【0045】固体状の高分子電解質には、高分子化合物として、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、またはアクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。

【0046】無機電解質としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウムあるいは水酸化リチウムの多結晶、ヨウ化リチウムと三酸化ニクロムとの混合物、またはヨウ化リチウムと硫化チリウムと亜硫化二リンとの混合物などを用いることができる。

【0047】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0048】まず、例えば、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物を、必要に応じて導電剤および結着剤とともに混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製する。

【0049】次いで、例えば、負極活物質と、必要に応じて結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製する。

【0050】続いて、正極集電体層から正極リード25を導出し、負極集電体層から負極リード26を導出する。そのうち、例えば、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質（例えば電解液）を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そのうち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスカート17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0051】この二次電池は次のように作用する。

【0052】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して正極21に吸蔵される。ここでは、正極21が高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物とを含有しているので、良好なサイクル特性が得られると共に、高容量でかつ大電流放電時にも十分な放電容量が得られる。

【0053】このように本実施の形態に係る正極活物質によれば、例えば化11に示した組成を有する高安定性複合酸化物と、例えば化12に示した組成を有する高伝導性複合酸化物とを含有するようにしたので、良好なサイクル特性と共に、高容量でかつ大電流放電時にも十分な放電容量を得ることができる。よって、本実施の形態に係る二次電池によれば、高密度化・高速化した集積回路を備える装置、あるいは電気自動車などの高出力用途に用いても、十分な放電特性を得ることができる。

【0054】特に、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物の混合比を、高安定性複合酸化物15質量%～85質量%に対して高伝導性複合酸化物85質量%～15質量%の範囲内、更には高安定性複合酸化物30質量%～70質量%に対して高伝導性複合酸化物70質量%～

30質量%の範囲内とするようにすれば、より高い効果を得ることができる。

【0055】また、高安定性複合酸化物の比表面積を $0.40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、高伝導性複合酸化物の比表面積を $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とするようにすれば、充放電に伴うリチウムイオンの移動を容易とすることができ、大電流放電時の放電容量をより向上させることができる。

【0056】更に、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の比表面積を $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすれば、充放電に伴う電解質の分解を防止することができ、サイクル特性をより向上させることができる。

【0057】加えて、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の粒子形状を粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の1次粒子が凝集した2次粒子とするようにすれば、充放電に伴う膨張収縮によって粒子が破壊されることを防止することができ、サイクル特性をより向上させることができる。

【0058】更にまた、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の2次粒子の平均粒径をそれぞれ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするようにすれば、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物とを十分に混合することができ、大電流での放電特性をより向上させることができる。

【0059】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図1を参照して詳細に説明する。

【0060】（実施例1-1～1-5）まず、高安定性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-y}\text{Mn}_y\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ を作製した。具体的には、市販の硝酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硝酸コバルトを水溶液として、ニッケルとマンガンとコバルトとのモル比が $0.70-y:y:0.30$ となるように混合し、十分攪拌しながらアンモニア水を滴下して複合水酸化物を得た。 y の値は実施例1-1～1-5で表1に示したように変化させた。得られた複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸素気流中において 800°C で10時間焼成した後に粉碎し、高安定性複合酸化物を得た。

【0061】

【表1】

	高安定性複合 酸化物の組成 y	高伝導性複合 酸化物の組成 t	高負荷放電時 の容量比率 (%)	サイクル 容量維持率 (%)
実施例 1-1	0.25	0.10	79.3	90.5
実施例 1-2	0.30	0.10	76.4	93.6
実施例 1-3	0.45	0.10	72.5	94.8
実施例 1-4	0.30	0.05	77.7	93.0
実施例 1-5	0.30	0.20	71.3	94.0
比較例 1-1	0.20	0.10	81.1	82.6
比較例 1-2	0.50	0.10	61.3	95.9
比較例 1-3	0.30	0.01	82.3	80.4
比較例 1-4	0.30	0.25	62.4	95.2

高安定性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-y}\text{Mn}_y\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$

高伝導性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-t}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_t\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

【0062】得られた実施例 1-1～1-5 の粉末を原子吸光分析により分析したところ、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ の組成が確認された。また、レーザー回折法により粒径を測定したところ平均粒径は $10\mu\text{m}$ であり、BET 法により比表面積を測定したところ $0.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。更に、この粉末の X 線回折測定を行ったところ、得られたパターンは ICDD (International Centre for Diffraction Data) の 09-0063 にある LiNiO_2 のパターンに類似しており、 LiNiO_2 と同様の層状岩塩構造を有していることが確認された。加えて、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) により粉末を観察したところ、粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ の 1 次粒子が凝集した 2 次粒子が観察された。

【0063】次いで、高伝導性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-t}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_t\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を作製した。具体的には、市販の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸マンガンおよび硝酸アルミニウムを水溶液として、ニッケルとコバルトとマンガンとアルミニウムとのモル比が $0.70-t : 0.25 : t : 0.05$ となるように混合し、十分攪拌しながらアンモニア水を滴下して複合水酸化物を得た。t の値は実施例 1-1～1-5 で表 1 に示したように変化させた。得られた複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸素気流中において 800°C で 10 時間焼成した後に粉碎し、高伝導性複合酸化物を得た。

【0064】得られた実施例 1-1～1-5 の粉末を原子吸光分析により分析したところ、 $\text{LiNi}_{0.70-t}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_t\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の組成が確認された。また、レ

ーザー回折法により粒径を測定したところ平均粒径は $15\mu\text{m}$ であり、BET 法により比表面積を測定したところ $0.4\text{m}^2/\text{g}$ であった。更に、この粉末の X 線回折測定を行ったところ、得られたパターンは ICDD の 09-0063 にある LiNiO_2 のパターンに類似しており、 LiNiO_2 と同様の層状岩塩構造を有していることが確認された。加えて、SEM により粉末を観察したところ、粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ の 1 次粒子が凝集した 2 次粒子が観察された。

【0065】続いて、得られた高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物とを、質量比で、高安定性複合酸化物：高伝導性複合酸化物 = 50 : 50 となるように混合して正極活物質とした。そのうち、この正極活物質を 86 質量%、導電剤としてグラファイトを 10 質量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 4 質量%の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させたのち、ローラープレス機で圧縮成型して正極合剤層を形成し、帯状の正極 21 を作製した。なお、この正極 21 の充填密度を測定したところ、 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ であった。そのうち、正極集電体層の一端部にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付け付けた。

【0066】また、負極活物質として粉末状の人造黒鉛を用意し、この人造黒鉛 90 質量%に結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 質量%を混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。負極合剤スラリーを作製したのち、この

負極合剤スラリーを厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔よりなる負極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させ、ローラープレス機で圧縮成型して負極合剤層を形成し、帯状の負極22を作製した。そのうち、負極集電体層の一端部にニッケル製の負極リード26を取り付けた。

【0067】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層して多数巻回し、巻回電極体20を作製した。

【0068】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11の底部に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15の突起部に溶接し、ニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。そのうち、電池缶11の内部に電解液を注入した。電解液には、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを1対1の体積比で混合した溶媒に電解質塩として LiPF_6 を 1mol/l の割合で溶解させたものを用いた。最後に、絶縁封口ガasket17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめ、安全弁機構15、熱感抵抗素子16ならびに電池蓋14を固定した。これにより、実施例1-1~1-5について、外径 18mm 、高さ 65mm の図1に示した円筒型の二次電池を作製した。

【0069】以上のようにして作製した実施例1-1~1-5の二次電池について、高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を表1に示す。

【0070】なお、高負荷放電試験は次のようにして行った。まず、環境温度 23°C 、充電電圧 4.20V 、充電電流 1000mA 、充電時間 2.5 時間の条件で充電を行った後、放電電流 800mA 、終止電圧 2.75V で放電を行い初期放電容量を求めた。次いで、同様の条件で充電を行った後、放電電流 5000mA 、終止電圧 2.75V で高負荷放電を行い、高負荷放電時（すなわち大電流放電時）の放電容量を測定し、初期放電容量に対する容量比率を求めた。その計算式は、高負荷放電時の容量比率 $=$ （高負荷放電時の放電容量／初期放電容量） $\times 100$ である。

【0071】また、充放電サイクル試験では、初期放電容量を測定した際と同じ条件で充放電を繰り返し、 100 サイクル目の放電容量を測定して、初期放電容量に対する容量維持率を求めた。その計算式は、サイクル容量維持率 $=$ （ 100 サイクル目の放電容量／初期放電容量） $\times 100$ である。

【0072】実施例1-1~1-5に対する比較例1-1~1-4として、高安定性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-y}\text{Mn}_y\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ または高伝導性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-t}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_t\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の組成を表1に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1~1-5と同様にして二次電池を作製した。比較例1-1~1-4についても、実施例1-1~1-5と同様にして高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を表1に示す。

【0073】表1から分かるように、実施例1-1~1-5によれば、高負荷放電時の容量比率が 70% 以上でかつサイクル容量維持率が 90% 以上と共に良好であった。これに対して、高安定性複合酸化物におけるマンガンの置換量が少ない比較例1-1および高伝導性複合酸化物におけるマンガンの置換量が少ない比較例1-3では、高負荷放電時の容量比率は高いものの、サイクル容量維持率が低かった。また、高安定性複合酸化物におけるマンガンの置換量が多い比較例1-2および高伝導性複合酸化物におけるマンガンの置換量が多い比較例1-4では、サイクル容量維持率は高いものの、高負荷放電時の容量比率が低かった。

【0074】すなわち、ニッケルとマンガンと第1元素MIとの組成 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{MI}_z$ が $0.25 \leq y \leq 0.45$ の範囲内である高安定性複合酸化物と、第2元素MIIとマンガンと第3元素MIIIとの組成 $\text{MII}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{MIII}_u$ が $0.05 \leq t \leq 0.20$ の範囲内である高伝導性複合酸化物とを混合するようにすれば、サイクル特性および高負荷放電特性について共に良好な値を得られることが分かった。

【0075】（実施例1-6~1-18）実施例1-6~1-12では、第1元素MIを表2に示したように変化させて高安定性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.70-z}\text{Mn}_{0.30}\text{MI}_z\text{O}_2$ を作製したことを除き、他は実施例1-2と同様にして二次電池を作製した。また、実施例1-13~1-18では、第3元素MIIIを表2に示したように変化させて高伝導性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.65-u}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.10}\text{MIII}_u\text{O}_2$ を作製したことを除き、他は実施例1-2と同様にして二次電池を作製した。その際、原料には、硝酸コバルトまたは硝酸アルミニウムに変えて、硝酸鉄、硝酸アルミニウム、硝酸クロム、五酸化バナジウム、酸化チタン、水酸化マグネシウムあるいは硝酸ガリウムを用いた。

【0076】

【表2】

	高安定性複合 酸化物の組成		高伝導性複合 酸化物の組成		高負荷放電時 の容量比率 (%)	サイクル 容量維持率 (%)
	MI	z	MIII	u		
実施例 1-2	Co	0.30	Al	0.05	76.4	93.6
実施例 1-6	Fe	0.20	Al	0.05	76.0	94.9
実施例 1-7	Al	0.10	Al	0.05	77.1	95.2
実施例 1-8	Cr	0.05	Al	0.05	75.2	94.3
実施例 1-9	V	0.05	Al	0.05	75.3	96.7
実施例 1-10	Ti	0.05	Al	0.05	74.8	93.5
実施例 1-11	Mg	0.15	Al	0.05	78.0	94.5
実施例 1-12	Ga	0.05	Al	0.05	75.2	96.1
実施例 1-13	Co	0.30	Fe	0.10	77.3	94.1
実施例 1-14	Co	0.30	Cr	0.10	74.8	93.8
実施例 1-15	Co	0.30	V	0.05	76.4	95.6
実施例 1-16	Co	0.30	Ti	0.05	73.9	96.0
実施例 1-17	Co	0.30	Mg	0.05	79.0	94.3
実施例 1-18	Co	0.30	Ga	0.05	75.9	93.8

高安定性複合酸化物
高伝導性複合酸化物

【0077】実施例1-6～1-18についても、実施例1-2と同様にして高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を実施例1-2の結果と共に表2に示す。表2から分かるように、実施例1-6～1-18によれば、実施例1-2と同様に、高負荷放電時の容量比率が70%以上でかつサイクル容量維持率が90%以上と共に良好であった。

【0078】すなわち、第1元素MIをコバルト以外の他の元素に変えても、または第3元素MIIIをアルミニウム以外の他の元素に変えても、実施例1-2と同様の結果を得られることが分かった。また、高安定性複合酸化物のニッケルとマンガンと第1元素MIとの組成 $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{MI}_z$ を0.01 \leq z \leq 0.30の範囲内、高伝導性複合酸化物の第2元素MIIとマンガンと第3元素MIIIとの組成 $\text{MII}_{1-t-u}\text{Mn}_t\text{MIII}_u$ を0.

$\text{LiNi}_{0.70-z}\text{Mn}_{0.30}\text{MI}_z\text{O}_2$

$\text{LiNi}_{0.65-u}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.10}\text{MIII}_u\text{O}_2$

0.1 \leq t \leq 0.10の範囲内とすれば、サイクル特性および高負荷放電特性について共に良好な値を得られることが分かった。

【0079】（実施例2-1～2-6）高安定性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ と高伝導性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ との混合比を表3に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、他は実施例1-2と同様にして二次電池を作製した。実施例2-1～2-6についても、実施例1-2と同様にして高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を実施例1-2の結果と共に表3に示す。

【0080】

【表3】

	混合比		高負荷放電時の容量比率 (%)	サイクル容量維持率 (%)
	高安定性複合酸化物 (質量%)	高伝導性複合酸化物 (質量%)		
実施例 2-1	10	90	83.6	81.5
実施例 2-2	15	85	80.3	89.3
実施例 2-3	30	70	78.2	92.1
実施例 1-2	50	50	76.4	93.6
実施例 2-4	70	30	73.2	94.2
実施例 2-5	85	15	69.7	96.1
実施例 2-6	90	10	61.1	96.0

【0081】表3から分かるように、高安定性複合酸化物の混合比が高いほどサイクル容量維持率が高く、高伝導性複合酸化物の混合比が高いほど高負荷放電時の容量比率が高かった。中でも、実施例1-2および実施例2-2～2-5によれば、サイクル容量維持率を89%以上、高負荷放電時の容量比率を69%以上とすることができ、更に、実施例1-2、実施例2-3および実施例2-4によれば、サイクル容量維持率を92%以上、高負荷放電時の容量比率を73%以上とより向上させることができた。

【0082】すなわち、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物との混合比を、高安定性複合酸化物15質量%～85質量%に対して高伝導性複合酸化物85質量%～15質量%の範囲内、更には高安定性複合酸化物30質量%～70質量%に対して高伝導性複合酸化物70質

量%～30質量%の範囲内とすれば、サイクル特性および高負荷放電特性についてより良好な値を得られることが分かった。

【0083】（実施例3-1～3-8）高安定性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ または高伝導性複合酸化物 $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ の比表面積を表4または表5に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-2と同様にして二次電池を作製した。実施例3-1～3-8についても、実施例1-2と同様にして高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を実施例1-2の結果と共に表4または表5に示す。

【0084】

【表4】

	比表面積 (m^2/g)		高負荷放電時の容量比率 (%)	サイクル容量維持率 (%)
	高安定性複合酸化物	高伝導性複合酸化物		
実施例 3-1	0.2	0.4	68.1	92.3
実施例 3-2	0.4	0.4	74.0	94.5
実施例 1-2	0.6	0.4	76.4	93.6
実施例 3-3	1.9	0.4	78.6	90.3
実施例 3-4	2.4	0.4	79.3	82.1

【0085】

【表5】

	比表面積 (m ² /g)		高負荷放電時の容量比率 (%)	サイクル容量維持率 (%)
	高安定性複合酸化物	高伝導性複合酸化物		
実施例 3-5	0.6	0.06	63.3	91.1
実施例 3-6	0.6	0.1	72.7	93.0
実施例 1-2	0.6	0.4	76.4	93.6
実施例 3-7	0.6	1.8	77.5	90.5
実施例 3-8	0.6	2.5	80.1	79.2

【0086】表4および表5から分かるように、高安定性複合酸化物についても高伝導性複合酸化物についても比表面積が大きいほど高負荷放電時の容量比率が高かった。但し、高安定性複合酸化物または高伝導性複合酸化物の比表面積が2.0 m²/gよりも大きい実施例3-4および実施例3-8については、サイクル容量維持率の急激な低下が見られた。中でも、高安定性複合酸化物の比表面積が0.4 m²/g~2.0 m²/gの実施例3-2、実施例1-2および実施例3-3、または高伝導性複合酸化物の比表面積が0.1 m²/g~2.0 m²/gの実施例3-6、実施例1-2および実施例3-7によれば、高負荷放電時の容量比率を70%以上、サイクル容量維持率を90%以上とすることができた。

【0087】すなわち、高安定性複合酸化物の比表面積を0.4 m²/g~2.0 m²/gの範囲内、高伝導性複合酸化物の比表面積を0.1 m²/g~2.0 m²/g

gの範囲内とすれば、サイクル特性および高負荷放電特性についてより良好な値を得られることが分かった。

【0088】(実施例4-1、4-2) 高安定性複合酸化物LiNi_{0.40}Mn_{0.30}Co_{0.30}O₂ および高伝導性複合酸化物LiNi_{0.60}Co_{0.25}Mn_{0.10}Al_{0.05}O₂の1次粒子径を表6に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-2と同様にして二次電池を作製した。なお、実施例4-2では、1次粒子が凝集して2次粒子を形成しておらず、塊状の粒子形状を有するものを用いた。実施例4-1、4-2についても、実施例1-2と同様にして高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を実施例1-2の結果と共に表6に示す。

【0089】

【表6】

	高安定性複合酸化物、 高伝導性複合酸化物 の1次粒子径 (μm)	高負荷放電時の容量比率 (%)	サイクル容量維持率 (%)
実施例 1-2	0.1~4.0	76.4	93.6
実施例 4-1	0.1~8.0	64.1	78.2
実施例 4-2	12 (塊状粒子)	42.2	58.0

【0090】表6から分かるように、1次粒子径が小さい実施例1-2の方が、実施例4-1、4-2に比べて、高負荷放電時の容量比率もサイクル容量維持率も共に高かった。すなわち、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物をそれぞれ粒径5 μm未満の1次粒子が凝集して2次粒子を形成した粒子形状とすれば、サイクル特性および高負荷放電特性についてより良好な値を得られることが分かった。

【0091】(実施例5-1~5-13) 高安定性複合酸化物LiNi_{0.40}Mn_{0.30}Co_{0.30}O₂ および高伝導

性複合酸化物LiNi_{0.60}Co_{0.25}Mn_{0.10}Al_{0.05}O₂の2次粒子の平均粒径を表7または表8に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-2と同様にして二次電池を作製した。実施例5-1~5-13についても、実施例1-2と同様にして高負荷放電試験および充放電サイクル試験を行った。得られた結果を実施例1-2の結果と共に表7または表8に示す。

【0092】

【表7】

	2次粒子の平均粒径 (μm)		高負荷放電時の容量比率 (%)	サイクル容量維持率 (%)
	高安定性複合酸化物	高伝導性複合酸化物		
実施例 5-1	1	15	79.3	87.8
実施例 5-2	2	15	79.6	92.3
実施例 5-3	7	15	77.3	91.2
実施例 1-2	10	15	76.4	93.6
実施例 5-4	21	15	73.2	92.8
実施例 5-6	27	15	71.2	89.3
実施例 5-7	38	15	58.2	87.6

【0093】

【表8】

	2次粒子の平均粒径 (μm)		高負荷放電時の容量比率 (%)	サイクル容量維持率 (%)
	高安定性複合酸化物	高伝導性複合酸化物		
実施例 5-8	10	1	77.4	89.1
実施例 5-9	10	2	78.0	92.9
実施例 5-10	10	9	78.1	94.1
実施例 1-2	10	15	76.4	93.6
実施例 5-11	10	19	74.3	92.2
実施例 5-12	10	28	72.6	90.7
実施例 5-13	10	39	64.3	86.2

【0094】表7および表8から分かるように、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の2次粒子の平均粒径が大きくなるに従い、高負荷放電時の容量比率もサイクル容量維持率も高くなり、極大値を示したのち低くなる傾向が見られた。特に、2次粒子の平均粒径が30 μm よりも大きい実施例5-7および実施例5-13については、高負荷放電特性の急激な低下が見られた。中でも、2次粒子の平均粒径が2 μm ~30 μm の実施例1-2、実施例5-2~5-6および実施例5-9~5-12によれば、高負荷放電時の容量比率を70%以上、サイクル容量維持率を90%以上とすることができた。

【0095】すなわち、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の2次粒子の平均粒径を30 μm 以下、更には2 μm ~30 μm の範囲内とすれば、サイクル特性および高負荷放電特性についてより良好な値を得られることが分かった。

【0096】なお、上記実施例では、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の組成について具体的に例を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した範囲内であれば他の組成のものを用いても同様の結果を得ることができる。

【0097】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型の二次電池について具体的に説明したが、本発明は、角型、コイン型、ボタン型、あるいはラミネートフィルム内部に電極素子が封入された型など、他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。また、正極と負極とをセパレータを介して積層するなどの他の構造を有する二次電池についても適用することができる。なお、巻回構造を有する角型の二次電池の場合、巻芯の内径は、巻回時に使用する楕円形状の

芯において最も曲率の大きい部分の直径とする。

【0098】また、上記実施の形態および実施例では、正極および負極の作製方法について一例を挙げて説明したが、正極活物質あるいは負極活物質に結着剤などを添加し加熱して塗布するようにしてもよく、正極活物質あるいは負極活物質単独または導電性材料さらには結着材と混合して成型するようにしてもよい。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の正極活物質によれば、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物とを含有するようにしたので、良好なサイクル特性と共に、高容量でかつ大電流放電時にも十分な放電容量を得ることができる。

【0100】特に、請求項3記載の正極活物質によれば、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物との混合比を、高安定性複合酸化物15質量%～85質量%に対して高伝導性複合酸化物85質量%～15質量%となるようにしたので、サイクル特性および大電流放電時の放電容量をより向上させることができる。

【0101】また、請求項4または請求項5記載の正極活物質によれば、高安定性複合酸化物の比表面積を $0.40\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、または高伝導性複合酸化物の比表面積を $0.10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするようにしたので、充放電に伴うリチウムイオンの移動を容易とすることができ、大電流放電時の放電容量をより向上させることができると共に、充放電に伴う電解質の分解を防止することができ、サイクル

特性をより向上させることができる。

【0102】更に、請求項6記載の正極活物質によれば、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の粒子形状を粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の1次粒子が凝集した2次粒子とするようにしたので、充放電に伴う膨張収縮によって粒子が破壊されることを防止することができ、サイクル特性をより向上させることができる。

【0103】加えて、請求項7記載の正極活物質によれば、高安定性複合酸化物および高伝導性複合酸化物の2次粒子の平均粒径をそれぞれ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするようにしたので、高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物とを十分に混合することができ、大電流での放電特性をより向上させることができる。

【0104】更にまた、請求項8記載の二次電池によれば、正極が高安定性複合酸化物と高伝導性複合酸化物とを含有するようにしたので、高密度化・高速化した集積回路を備える装置、あるいは電気自動車などの高出力用途に用いても、十分な放電特性を得ることができる。

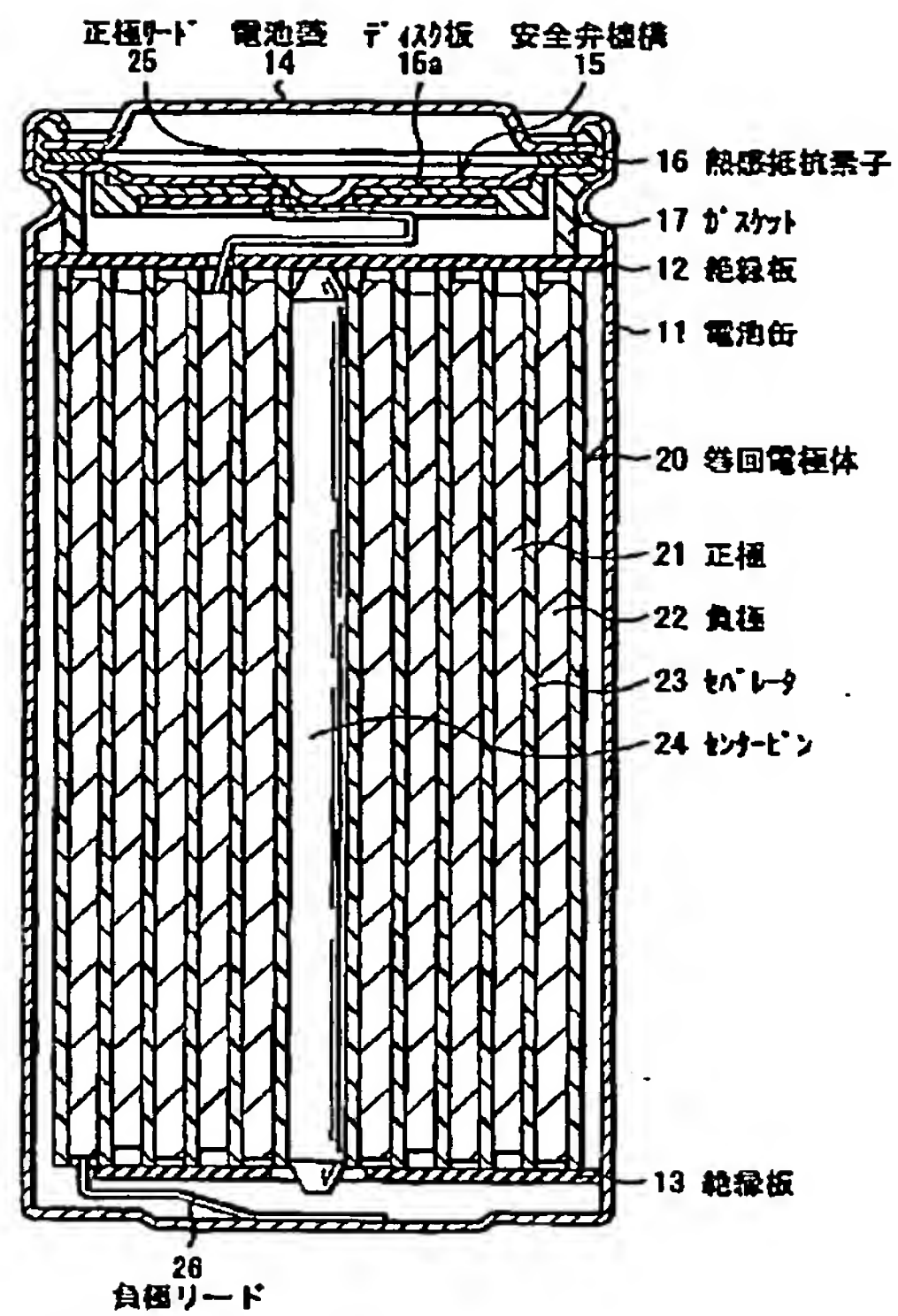
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…電池缶、12、13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、16…熱感抵抗素子、17…ガasket、20…巻回電極体、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD04 AD06
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL07
AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14
CJ08 DJ16 DJ17 HJ01 HJ02
HJ05 HJ07
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA08
CA09 CB08 FA17 GA10 HA01
HA02 HA05 HA07

THIS PAGE LEFT BLANK